

Plating poly(arylene sulfide) surfaces

Patent Number: US4615907
Publication date: 1986-10-07
Inventor(s): LELAND JOHN E (US); BOEKE PAUL J (US)
Applicant(s): PHILLIPS PETROLEUM CO (US)
Requested Patent: ☐ US4615907
Application Number: US19840674374 19841123
Priority Number(s): US19840674374 19841123
IPC Classification:
EC Classification: C23C18/16B2, C23C18/22, H05K3/18B2C
Equivalents: ☐ EP0182379, ☐ JP61127867

Abstract

Poly(arylene sulfide) substrates are laser treated, i.e., treated with a beam of laser radiation, and then contacted with plating solution. In a specific embodiment, laser treatment imparts a specific pattern on the poly(arylene sulfide) substrate, which is then subjected to an electroless plating solution to give a printed circuit board.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-127867

⑤ Int.Cl.⁴
C 23 C 18/14

識別記号 庁内整理番号
7011-4K

④ 公開 昭和61年(1986)6月16日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑬ 発明の名称 ポリアリーレン スルフィド基板のめつき方法

⑭ 特 願 昭60-258421

⑮ 出 願 昭60(1985)11月18日

優先権主張 ⑯ 1984年11月23日 ⑰ 米国(US) ⑱ 674374

⑲ 発 明 者 ボール ジョン ボエ アメリカ合衆国オクラホマ州バートルスビル, エス. イ
ク ー. ケンブリッジ コート 2915

⑲ 発 明 者 ジョン エバラード アメリカ合衆国オクラホマ州バートルスビル, エス. イ
レランド ー. ラリアート ドライブ 1424

⑲ 出 願 人 フィリップス ペトロ アメリカ合衆国オクラホマ州バートルスビル (番地なし)
リユーム コンパニー

⑲ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

ポリアリーレンスルフィド基板のめつき方法

2. 特許請求の範囲

(1) (a) ポリ(アリーレンスルフィド)基板の少なくとも一表面を、該基板のその表面を水に湿潤性にするのに十分な強さのレーザー照射のビームと接触させ、そして、

(b) 前記のレーザーに接触させた表面とめつき用溶液と接触させる

ことを特徴とするポリ(アリーレンスルフィド)基板のめつき方法。

(2) 前記のレーザー照射のビームが、少なくとも $1 \times 10^8 \sim 5 \times 10^9$ ジュール/秒/cm² の強さを有する特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(3) 前記のポリ(アリーレンスルフィド)基板が、ポリ(フェニレンスルフィド)基板である特許請求の範囲第1項または第2項に記載の方法。

(4) 前記のポリ(フェニレンスルフィド)基板に充填剤がさらに含まれる特許請求の範囲第3項に

記載の方法。

(5) 前記の充填剤が、ガラス、タルク、二酸化チタン、シリカ、炭酸カルシウム、硫酸カルシウムまたはそれらの任意の2種もしくはそれ以上の混合物である特許請求の範囲第4項に記載の方法。

(6) 前記のめつきを限定された図形で適用する特許請求の範囲第1項～第5項の任意の1項に記載の方法。

(7) 前記の限定された図形を、前記のポリ(アリーレンスルフィド)基板に^定限された図形内でのレーザー照射のビームを接触させることによつて付与する特許請求の範囲第6項に記載の方法。

(8) 前記の限定された図形を、前記のポリ(アリーレンスルフィド)基板にマスクを通したレーザー照射のビームを接触させることによつて付与する特許請求の範囲第6項に記載の方法。

(9) 前記のめつき用溶液が、無電解めつき用溶液である特許請求の範囲第1項～第8項の任意の1項に記載の方法。

(10) (c) 無電解めつき用溶液と接触させた前記のレ

ーザー処理されたポリ(アリーレンスルフィド)を電気めつき条件に処する工程をさらに含む特許請求の範囲第1項～第9項の任意の1項に記載の方法。

01 前記のめつき用溶液が、微細に分割されためつき用物質の噴霧である特許請求の範囲第1項～第10項の任意の1項に記載の方法。

02 前記のポリ(アリーレンスルフィド)基板を、真空中で前記のめつき用溶液と接触させる特許請求の範囲第1項～第11項の任意の1項に記載の方法。

03 レーザー照射のビームによる前記の接触の前に、前記のポリ(アリーレンスルフィド)基板を、1種またはそれ以上の

酸エツチング、

グリトプラスト処理、

火炎処理、

およびこれらの任意の2種もしくはそれ以上の組合せから成る表面処理工程に処することがさらに含まれる特許請求の範囲第1項～第12項の任意

ポリ(アリーレンスルフィド)は、それらの高温度での安定性および各種の薬品に対する耐性のために広い範囲の用途を有するプラスチック物質である。若干の応用のためには、ポリマー表面に良好な接着性を発揮するポリ(アリーレンスルフィド)表面に導電性金属コーティングを付与することがときどき望ましい。かようなめつきは、プリント回路板(Printed circuit board)の製造用に有用である。

プリント回路板は、今日非常に実質的かつ急速に生長しつつある市場である。例えばこれらは、通信、計測器、制御装置、軍用、宇宙空間および事務用途に使用することができる。銅クラッド積層板以外のプリント回路板は、典型的にはエポキシまたはフェノール系化合物もしくは若干の他の熱安定性誘電性樹脂に例えば銅のような導電性金属をめつきすることによつて製造されている。この目的のために、ポリエステルおよびポリアミドの可撓性フィルムへのめつきも公知である。プリント回路板の首尾よい生産は、複雑かつ精巧な技

の1項に記載の方法。

04 めつき用溶液との前記の接触の前、但し、レーザー照射のビームとの前記の接触の後に、前記のポリ(アリーレンスルフィド)基板を、1種またはそれ以上の、

酸エツチング、

グリトプラスト処理、

火炎処理

およびこれらの任意の2種またはそれ以上の組合せから成る表面処理工程に処することがさらに含まれる特許請求の範囲第1項～第12項の任意の1項に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

背景

本発明は、ポリ(アリーレンスルフィド)基板とその上のコーティングとの間の接層に関する。本発明の他の態様では、本発明は、ポリ(アリーレンスルフィド)基板のめつきに関する。さらに別の態様では、本発明はポリ(アリーレンスルフィド)基板の導電性金属によるめつきに関する。

術であり、急速に進展しているが、その発展の思春期を越えて行かねばならない段階である。

当業界で公知の加工技術には、一般に、控除法(subtractive method)、半添加剤法、添加剤法と称される方法およびこれらの改良法並びに変法が含まれる。

これらの板(すなわち、エポキシ樹脂、フェノール樹脂など)の導電性金属による無電解めつき法は、すべての方法の極めて重要な部分である。前記の板上に導電性金属の層を無電解電着させた後に、該板は典型的には層の厚さを増加させるために慣用の電気めつき法によつてさらに導電性金属のめつきが追加される。

最終生成物の成功のために絶対的に必須なことは、導電性金属〔加工後にはこれが回路図(Circuitry)となる〕が板(すなわち、エポキシ樹脂、フェノール樹脂など)に対してすぐれた接着性があることである。満足な接着性の不存在下では、その回路図は、その構造上の団結性を失い、プリント回路板は目的とする機能を果たすこと

ができない。当業者は、プリント回路板の製造に使用できる新しい物質の発見に努力している。良好な接着性が得られ、しかも、プリント回路板に必要とされる他の特質（例えば高温度耐性のような）を有する物質を発見することがこの目標である。

ポリ（フェニレンスルフィド）は、これらの特質（例えば、高温度耐性のような）の多くを有するが、当業者にはこの物質のプリント回路板への適用は限定された範囲内では好適と見做されており、従来技術の方法の使用によつてはポリ（フェニレンスルフィド）表面に導電性金属の良好な接層が得られないことが見出されている。

本発明の目的

本発明の目的は、その上に付着させためつきが改善された接着性を有するポリ（アリーレンスルフィド）基板を提供することである。

本発明の他の目的は、ポリ（アリーレンスルフィド）基板上へのめつきの方法を提供することである。

程に処することもできる。

本発明の好ましい態様では、前記のレーザー処理をポリ（アリーレンスルフィド）基板上の限定された図形の中に行い、前記のめつき用溶液が無電解めつき溶液である。得られた生成物は、例えばプリント回路板として有用である。

本発明の目的のための基板は、例えば板（board）、シート、ブロック、プレート、ディスクなどのようなポリ（アリーレンスルフィド）物品である。使用される基板が板の形状の場合には、例えばプリント回路板の製造用として有用な一体成形孔（molded in holes）を有する射出成形板が好ましい。本明細書で使用するポリ（アリーレンスルフィド）はアリーレンサルフィドポリマーのことである。

これに限定されないが、ホモポリマー、コポリマー、ターポリマーなどまたはかようなポリマーのブレンドのいずれかの未硬化または部分的に硬化させたポリ（アリーレンスルフィド）が本発明の実施に当つて使用できる。未硬化または部分的

本発明のこれらおよび他の目的、利点、詳細、特徴および態様は、当業者には、次の本発明の詳細な説明並びに添付の特許請求の範囲から明らかになるであろう。

本発明の説明

本発明によつて、発明者等は、ポリ（アリーレンスルフィド）表面上のめつきの接着性は、ポリ（アリーレンスルフィド）表面をめつき用溶液と接触させる前に、該表面をレーザー処理することによつて相当増加することを見出した。

本発明の詳細な説明

本発明によつて、

(I) レーザー処理、すなわち、ポリ（アリーレンスルフィド）基板の少なくとも一表面をレーザー照射のビームに接触させ；次いで、

(II) 前記のレーザー処理された基板をめつき用溶液と接触させることによつてポリ（アリーレンスルフィド）基板にめつきを適用する。ポリ（アリーレンスルフィド）基板は、所望によつてレーザー処理の前もしくは後のいずれかで表面処理工

に硬化させたポリマーは、ポリマーに熱のような十分なエネルギーを供給することによつて、分子鎖長を延長させるか、架橋もしくは両者の組合せによつて分子量を増加させることができるポリマーである。好適なポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーには、これらには限定されないが、米国特許明細書第3,354,129号に記載のポリマーが含まれる、同特許明細書を本発明の参考とされたい。本発明の目的のために好適なポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーの例には、ポリ（2,4-トリレンスルフィド）、ポリ（4,4'-ビフェニレンスルフィド）およびポリ（フェニレンスルフィド）が含まれる。入手性および望ましい性質（高い耐薬品性、難燃性、高い強度および硬さ）のために、ポリ（フェニレンスルフィド）が現在のところ好ましいポリ（アリーレンスルフィド）である。各種のポリ（アリーレンスルフィド）が、オクラホマ州、パートレスビル、フィリップス石油会社からライトン®（Ryton）の商標名で商用として入手できる。

本発明の実施の際の有用な組成物には各種の充填剤が使用できる。典型的な充填剤には、ガラス繊維、タルク、雲母、炭酸カルシウム、および硫酸カルシウムが含まれる。本発明の実施に当たつての最も好ましい組成物にはガラス繊維および1種またはそれ以上の上記の充填剤が含まれる。

本発明の実施に当たつては必要ではないが、メルカプトシラン、加工助剤（例えば離型剤）、腐食防止剤、安定剤などを含む追加の組成成分を含むことができる。

ポリエチレンおよびステアリン酸亜鉛が有用な離型剤の例である。腐食防止剤の例は炭酸リチウムである。

すぐれた接着のためには、めつき作業の前にポリ（アリーレンスルフィド）基板の慎重な調整が必要である。この調整には、通常平滑なポリ（アリーレンスルフィド）基板を水に湿潤性にする、すなわち、比較的粗面で、さらさらまたはさらに不規則表面にする処理を行う。本発明の実施に当たつてはこの処理をレーザー処理、すなわちポリ

細に焦点を合わせることによつて；基板のある部分をレーザー照射に曝した後に取除くことができる耐レーザー性マスクで保護するなどの各種の方法によつて生成させることができる。

本発明の表面処理に必要なとされるレーザーエネルギーおよび時間は、当業者によつて容易に測定できる。一般的には、最小水準のレーザーエネルギーは、一定の照射時間において、水に湿潤性表面を生成するエネルギーである。すなわち、高エネルギーレーザーでは短時間を使用し、比較的低エネルギーレーザーではさらに長い照射時間を使用する。多重レーザーパルス（multiple laser pulses）も本発明の範囲内である。

ポリ（アリーレンスルフィド）基板を、該基板の表面が水に湿潤性になるのに十分な強さのレーザー照射に曝す。ポリ（アリーレンスルフィド）基板は広範囲のレーザー強さで処することができるが、レーザー照射の強さがポリマー表面に分解を生ずるエネルギーを超えないことが望ましい。好適なレーザー強さは、約 1×10^8 ～ 約 5×10^9

（アリーレンスルフィド）基板をめつき用溶液に接触させる前に、該基板の少なくとも一表面をレーザー照射のビームと接触させることによつて行なわれる。所望により、前記の基板の表面を、例えば化学的および（または）物理的に変化させるような追加の処理を該基板に行うこともできる。かような所望の、追加の表面処理は、レーザー処理の前または後に行うことができるが、前記の基板をめつき用溶液と接触前に行うのが有利な方法である。

本発明によつて、ポリ（アリーレンスルフィド）基板を、非照射表面と比較して照射された表面を変化するようにレーザー照射に曝す。多くの用途において、めつき用溶液に接触させたとき例えばプリント回路板に要求される回路図のような一定の特徴をもつためつき生成物が得られるように基板を限定された図形内でレーザー照射することが望ましい。所望の図形は、例えばレーザー照射をステンシル（stencil）を通して、基板上の予め定められた図形をたどるようにレーザー照射を敵

ジュール／秒／ cm^2 の範囲である。上記の範囲内の強さを供給するレーザーエネルギーと照射時間との組合せを使用することができる。広範囲のエネルギーを生成することができるレーザーを使用できることを当業者は認識している。これに加えて、レーザーエネルギー出力は、フィルターまたはレンズなどの使用によつて所望のように増幅または減衰させることができる。上記に示したように、比較的低いレーザーエネルギーを使用する場合は比較的長い照射時間が適切であり、比較的高いレーザーエネルギーを使用する場合には比較的短い照射時間を使用する。

上記に詳述したようなレーザー処理に加えて、前記のポリ（アリーレンスルフィド）基板は所望によつて該基板表面をさらに変化させるために化学的および（または）物理的に処理し、それによつて該基板をめつき用溶液で処理するためにさらに伝導性にすることもできる。この目的のために化学エッチング剤、グリットブラステイング、機械的摩擦、火炎処理などが使用できる。

ポリ(フエニレンスルフィド)ポリマーのようなポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーは、耐薬品性が高いことは周知である。この高い耐薬品性のために化学エッチング剤の選択が非常に重要である。硝酸のような強酸化剤単独、またはさらに有利なのは弗化水素酸との組合せが化学エッチング剤として使用できる。

グリットブラステイングを使用した場合にはその後超音波処理によつて表面から粒子を除去する。

ポリ(アリーレンスルフィド)表面の火炎処理も、表面の変性用として使用できる。火炎処理の一方法は、10%過剰の空気；メタン酸化用炎を、表面に水滴のビーズが減少するか、なくなることによつて確認できる表面特性を変化させるのに十分な時間表面上を通過させる方法である。

本発明によつて、前記の処理されたポリ(アリーレンスルフィド)基板を、例えば無電解めつき液、微細に分割されためつき用物質の噴霧、真空中でのめつき用物質の流れのようなめつき用溶液

無電解めつき法はまた自触媒 (autocatalytic) めつき法とも呼ばれ、化学的還元が付着されるべき金属または合金によつて行なわれる金属塩の溶液と化学還元剤との相互作用によつて基材上に金属のめつきまたはフィルムを付着させることと一般に定義される。本発明の実施に当つては、無電解金属は無電解めつき作業において使用できる任意の導電性金属でよい。銅およびニッケルはかような2種の金属であり、各々はこの目的に非常に適している。導電性金属の語には、導電性合金も含まれる。無電解めつき法を開始させるために通常触媒を必要とする。ポリ(アリーレンスルフィド)板を無電解めつき作業の前に、例えばパラジウム-錫触媒のような触媒で処理することができる。無電解方法は一たん開始されれば自己触媒性、すなわち、ポリマー表面にめつきされる導電性金属(例えば、銅、ニッケルなど)によつて触媒作用が行なわれるから前記の触媒を必要とする期間は短時間であることに注意されたい。

無電解めつき作業自体は、浴含有タンク内で行

と接触させる。

本発明の特別の態様によれば、レーザー処理されたポリ(アリーレンスルフィド)板上に例えば銅のような導電性金属の無電解めつきによつてプリント回路板が製造される。無電解めつき後に、前記の板上に導電性金属をさらに電着させるために電解めつき工程を行うことができる。

前記の板上に回路図を生成するためには各種の方法が使用できる。めつきされた板から望ましくない導電性金属を除去し、所望の回路図を限定するのに必要な形態および形状に導電性金属を残す控除法が使用できる。添加剤法は、導電性金属を板の予め選択された部分のみにめつきし、電着によつて所望の回路図を生成させる方法で使用できる。これらの回路図作製方法、並びにこれらの改良法および変法は、当業界で公知であり、本発明のプリント回路板製造のために容易に適用できる。本発明はまた、開発中または一般に実施されている他の回路図作製法との組合せで実施することができる。

うことができる。このタンクは、タンク自体がめつきされるのを防止するためにプラスチック製、プラスチックライニング製または不動態化ステンレス鋼製であるのが好ましい。無電解めつき浴にはポリ(アリーレンスルフィド)板にめつきすべき(典型的には溶液の)導電性金属(例えば銅、ニッケルなど)が含まれる。無電解めつき作業は、慣用の無電解めつき方法並びに技術によつて行うことができる。

当業者であれば、本開示と組合せて本発明を実施するための無電解めつき法の利用に関して十分な知識を有する。無電解めつき法に関してさらに詳細かつ完全な情報を得たい人にはこれらは容易に入手できる。

無電解めつき法は比較的遅い工程であり、ポリ(アリーレンスルフィド)板上に十分な厚さの導電性金属のめつきを得るには比較的長時間を必要とする。この理由のため、少なくとも約20μの厚さの導電性金属が得られたら無電解めつき作業を停止し、電解めつき法を使用して所望の追加の

導電性金属を供給することが好ましい。無電解めつき作業の間にめつきされた導電性金属のうすいめつきを無電解フィルムと呼ぶ。無電解フィルムには2種の目的がある。第一は、これは次の電解めつき法によつて導電性金属をさらにめつきするためにポリ(アリーレンスルフィド)板を電導性表面にすることである。第二に、無電解フィルムはポリ(アリーレンスルフィド)板と電解めつきされた導電性金属との間に結合を生成することである。

電解めつきは、本質的には電極上に接着性金属めつきの電着である。本発明は慣用の電気めつき方法および装置を使用することによつて上首尾に実施することができる。典型的には、無電解フィルムを有するポリ(アリーレンスルフィド)板をめつき用溶液(通常、水性の)が含まれるタンク中に置く。めつき用溶液にはめつきされるべき導電性金属のイオンが存在する。

導電性金属は、無電解フィルムで被覆されたポリ(アリーレンスルフィド)板上に電着できる任

金属から成る)はその構造的団結性を維持することができず、プリント回路板は実際の用途には無効である。この理由のために導電性金属とポリ(アリーレンスルフィド)板との間の接着は、そのプリント回路板が典型的に受ける苛酷な条件に耐えられるだけ十分に強くなければならない。この接着強さは通常剝離強さ(peel strength)と呼ばれ、この強さによつて測定される。実際の用途のすべてに有用であるためには、プリント回路板は剝離強さが少なくとも約4 lb/inchであるような金属と板との十分な接着強さを有しなければならない。しかし、すぐれた製品では、少なくとも5 lb/inch、好ましくは少なくとも約6 lb/inchの剝離強がなければならない。本発明によつて行つた実験のある例では、約7および8 lb/inchより高い剝離強さを有するめつきされたポリ(アリーレンスルフィド)板が得られている。上記の剝離強さは、金属-電解めつきしたプラスチックの剝離強さを測定するためのASTM試験法であるASTM試験法第9部B 533-79方法A

意の導電性金属でよい。これに限定されないが、かような金属の例には銅およびニッケルが含まれる。導電性金属の語には、導電性合金も含める積りである。導電性金属は、無電解フィルムが構成されている金属と同じである必要はない。

当業者であれば、本開示と組合せて本発明を実施するための電気めつきに関する十分な知識を有する。電気めつき法に関してさらに詳細かつ完全な情報を得たい人にはこれらは容易に入手できる。

電気めつき作業は、導電性金属の所望の合計量が得られるまで続ける。ポリ(アリーレンスルフィド)板上にめつきされた導電性金属の合計量(無電解めつきと電気めつき作業の両者による)は、製品の意図する用途(すなわちプリント回路)に依存するであろう。典型的には、この厚さは約1~約4ミルの範囲内であろう。

導電性金属とポリ(アリーレンスルフィド)板との間の接着の強さは、プリント回路板の上首尾の製造のために絶対的に重要である。この接着強さが低くすぎる場合には、詳細な回路図(導電性

によつて測定した値に相当する。本明細書および添付の特許請求の範囲の目的のために、前記のASTM試験法を、金属被覆の厚さに関係なく実施できる範囲に変更する。

次の実施例を本発明のこの開示を十分かつ完全なものにするために示す。

実 施 例

次のポリ(フェニレンスルフィド)組成物を、
(1)フロリダ州、ホトニク社(Photonic Inc.)において、イットリウム、アルミニウム、ガーネット(YAG)で発生させた10⁹周波数で20マイクロワットの出力のレーザーによつて処理した。他のレーザーデータは、レーザーと12インチの焦点の距離は1:1であり、焦点と照射される物品との距離は6~10インチと変化する、または(2)約3ジュールの出力を有するCO₂レーザー。パルス発生から発火まで約12倍/秒で処理した。パルス当りの出力は、約2.1ジュール/500ナノ秒である。各パルスは0.35インチの矩形によつて0.25インチ上に焦点を合せた。各組成物の

対照基板はめつき前にレーザー処理をしなかつた。追加の表面処理を使用した場合には、無電解および電解めつきの組合せを使用して基板をめつきする前に該基板を火炎処理または臨床的にエッチングした。化学的エッチングは、基板を~~110~~¹¹¹°Fに維持されている455mlの濃水性硝酸中の65gの弗化水素アンモニウムの浴中に約3〜約10分間浸漬することから成つた。次表に示すように、エッチング浴は異なる温度に維持することができ、また異なる処理時間が使用できる。

第一の組成物は、オクラホマ州、パートレスビル、フィリップス石油会社から販売されている無機充填剤を含有するポリフエニレンスルフィド組成物であるライトン[®] (Ryton) R-7である。

第二の組成物は、ライトン[®] R-4 (ガラス繊維入りポリフエニレンスルフィド)であり、これも無電解めつきし、試験した。

最後に、ライトン[®] R-10組成物 (無機充填剤および顔料入りポリフエニレンスルフィド)およびライトン[®] BR-58 (充填剤入りポリフエニ

レンスルフィドの実験用組成物)を試験した。

第 1 表

実験 番号	化合物	レーザー処理			化学的エッ チング時間、 分/温度、°F	剝離強さ lbs./in.
		なし	CO ₂	YAG		
1	R-4	X			なし	0
2			X			1~2
3	R-4	X			1.5/112	1
4			X			8
5	R-4	X			10/75	<1
6			X			5
7	R-7	X			なし	1.5
8			X			3.5
9	R-7	X			1.5/112	2
10			X			4~8
11	R-7	X			なし	0
12				X		2.8
13	R-10	X			なし	<1
14			X			1~2
15	R-10	X			5/75	2
16			X			5.5
17	BR-58	X			なし	0
18				X		2.2

これらの実験から、すべての場合レーザー処理したポリ(アリーレンスルフィド)基板は、レーザー処理しない基板より高い剝離強さを有した。化学的にエッチングした基板もまた、化学的エッチング単独の場合より測定された剝離強さがレーザー処理によりかなり改善されることを証明している。

代理人 浅 村 皓